

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-172416

(43)Date of publication of application : 26.06.2001

| | |
|-------------|--------------|
| (51)Int.Cl. | C08J 7/00 |
| | // C23F 1/00 |
| | H05K 3/00 |

(21)Application number : 11-355611

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 15.12.1999

(72)Inventor : KOKUNI MASAHIRO
YOKURA MITSUYOSHI
TOMIKAWA MASAO

(54) METHOD FOR ETCHING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etching method by which a circuit board can efficiently be etched.

SOLUTION: This method for etching is characterized by irradiating UV light on the etching of a resin film before or during the etching.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172416

(P2001-172416A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード* (参考) |
|---------------------------|-------|--------------|-----------------|
| C 0 8 J 7/00 | 3 0 4 | C 0 8 J 7/00 | 3 0 4 4 F 0 7 3 |
| | 3 0 7 | | 3 0 7 4 K 0 5 7 |
| // C 2 3 F 1/00 | 1 0 1 | C 2 3 F 1/00 | 1 0 1 |
| H 0 5 K 3/00 | | H 0 5 K 3/00 | Z |

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平11-355611

(22) 出願日 平成11年12月15日 (1999. 12. 15)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 小園 昌宏

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 興倉 三好

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 富川 真佐夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 配線基板における効率のよいエッチング方法を提供するものである。

【解決手段】 樹脂膜のエッチングにおいて、エッチング前および/またはエッチング中に紫外線を照射することを特徴とするエッチング方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】樹脂膜のエッチングにおいて、エッチング前および／またはエッチング中に紫外線を照射することを特徴とするエッチング方法。

【請求項 2】エッチング液を用い、ウェットエッチング法でエッチングすることを特徴とする請求項 1 記載のエッチング方法。

【請求項 3】エッチングされる樹脂膜がポリイミド、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、液晶ポリマーから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載のエッチング方法。

【請求項 4】紫外線の波長領域が 200～500 nm であることを特徴とする請求項 1 記載のエッチング方法。

【請求項 5】超音波をエッチングされる膜に照射することを特徴とする請求項 1 記載のエッチング方法。

【請求項 6】エッチング中に紫外線照射と紫外線無照射を交互に行うことを特徴とする請求項 1 記載のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は配線基板に用いられる樹脂膜に対するエッチング方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリイミドなどの樹脂をエッチングする方法としては、ヒドラジンを主成分とする溶液を用いてウェットエッチングする方法が開示されており

(特開平 3-101228 号公報、特開平 5-202206 号公報)、他に水酸化カリウムを用いたエッチング方法が開示されている(特開平 5-301981 号公報)。

【0003】しかしながら、通常ウェットエッチング方法では、エッチングに非常に長い時間が必要な材質があり、場合によってはウェットエッチングできない材質もあった。例えば宇部興産(株)製ポリイミド「ユービレックス S」や東レ(株)製ポリアミド「ミクトロン」、ポリプラスチック(株)製液晶ポリマー「ベクトラ」などをウェットエッチングするには非常に長い時間が必要であり、現実的ではなかった。ウェットエッチングが容易な材質においても、エッチングにむらが生じる場合が多く、とりわけ大面積をエッチングしたり連続でエッチングを行う場合に全体をきれいな形状でエッチングすることは困難であった。また、一般的に微細なパターンになるほどエッチング時間が長くなり、エッチングのばらつきも大きくなる問題も有していた。更に、エッチングされる膜の横方向と厚さ方向とは通常同程度にしかエッチングされないため、エッチングされる膜が厚くなるにつれて微細なパターンのエッチングが困難であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、短時間でエッチングできるエッチング方法を提供するものであり、エッチング形状がきれいで均一に整っているエッチング方法を提供するものであり、エッチングされる膜の厚さ方向に対して異方的にエッチングするエッチング方法を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、樹脂膜のエッチングにおいて、エッチング前あるいはエッチング中に紫外線を照射することを特徴とするエッチング方法である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、具体的に本発明を説明する。

【0007】本発明の最も特徴的要件は、エッチング中に、紫外線を照射することである。本発明における紫外線の照射としては、エッチング前、もしくはエッチング中、あるいはその両方を行うことができる。エッチング前に照射する場合は主としてエッチングされる膜の表面改質に効果があり、エッチング中に照射する場合は主としてエッチング効率の向上に効果がある。

【0008】本発明における照射する紫外線の波長領域としては特に限定されないが、好ましくは 200～500 nm である。エッチング前に照射する場合は比較的短波長の紫外線を照射することが多いが、必ずしも限定されない。また、フィルターなどを用いて特定波長の紫外線だけを照射してもよい。例えば i 線(365 nm)や g 線(436 nm)だけを照射したり、逆にこれらの波長だけをカットした紫外線を照射することも可能である。更に、エッチング中に適宜紫外線の波長を変化させても良い。

【0009】紫外線を照射するためのランプとしては、例えば低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、DEEP UV ランプ、フラッシュ UV ランプ、ショートアークメタルハライドランプなどが挙げられるが、これらに限定されない。紫外線の光量としては、エッチングされる膜の種類や厚みに依存するが、作業時間を考えて照射時間が最大で 10 分以内になるような光量が好ましく、例えば 0.01～10 W/cm²の範囲が考えられるが、これらに限定されない。

【0010】本発明においては、エッチング時の紫外線照射時間は特に限定されないが、エッチング時の紫外線照射時間と紫外線無照射時間を交互に設けることも有効である。これらの方法を交互に行うことにより、単純に紫外線を照射するよりも均一にエッチングできる。紫外線を照射する方法と紫外線を照射しない場合のどちらを先に始めるかは任意であり、エッチングされる膜の種類などによって使い分けられる。このような複数回のエッチングを行う場合、紫外線の波長は同じでも良く、1 回ごとに変化させてもよい。超音波の周波数やエッチング

温度も適宜変更して構わない。また、途中で洗浄など別の工程を加えることも任意である。

【0011】本発明を用いれば、樹脂膜を短時間でエッチングでき、ばらつきなく均一にエッチングでき、きれいな形状でエッチングでき、異方的にエッチングできる。樹脂膜を短時間でエッチングできるので、作業効率が著しく向上し、とりわけ帯状の樹脂膜を連続でエッチングする場合に非常に有効である。また、ばらつきなく均一にエッチングできるので、大面積の樹脂膜を一度にエッチングすることができ、品質の整ったエッチングが
10 でき、かつ作業効率も向上する。更に、きれいな形状でエッチングできるので、微細なパターン形成に優位だけでなく、エッチング後のメッキなどの工程が容易になる。異方的にエッチングできることは、微細なパターン形成に優位である。

【0012】本発明によりエッチングされる膜としては、樹脂膜が挙げられる。樹脂膜の材質としては、ポリイミド（例えば東レ・デュポン（株）製「カプトン」、宇部興産（株）「ユーピレックス」、鐘淵化学工業（株）製「アピカル」など）、ポリアミド（例えば東レ（株）製「ミクトロン」など）、PPS（ポリフェニレンサルファイド）、PET（ポリエチレンテレフタレート、例えば東レ（株）製「ルミラー」など）、液晶ポリマー（例えば東レ（株）製「シベラス」、ポリプラスチック（株）製「ベクトラ」、日本石油化学（株）製「ザイダー」など）などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記樹脂は単独で用いられても2種以上をブレンドしたり貼り合わせたりしたものでもよい。また、樹脂膜中に種々の添加剤を加えたものでもよい。添加剤としては、例えば難燃剤などのフィラー、ガラスクロスなどが挙げられるが、これらに限定されない。これらの中ではとりわけ主としてポリイミド、ポリアミド、あるいは液晶ポリマーからなる樹脂膜が好ましい。
20

【0013】上記樹脂膜は適当な大きさに裁断されたものでも帯状のものでもよい。また、支持体として別の材質に貼りつけられていたり、接着されていてもよい。この場合の支持体としては金属、樹脂、ガラス、木材、紙、シリコンウエハーなどが挙げられる。

【0014】樹脂膜の厚みは特に限定されず、用途に合った厚みが選択できるが、好ましくは500 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下である。
30

【0015】本発明のエッチングとしては、主としてエッチング液を用いたウェットエッチング方法が用いられる。エッチング液としては、エッチングされる膜に適したエッチング液が選択される。樹脂膜としてポリイミド膜やポリアミド膜、液晶ポリマーなどをエッチングする場合、ヒドラジン系溶液、例えばエチレンジアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン系溶液、例えばベンジルア
50

ミン、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3-キリレンジアミン、4-キシレンジアミンなどの芳香族アミン系溶液、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属化合物を含んだ溶液、及びこれらの組み合わせたアルカリ性溶液などが用いられるが、これらに限定されない。上記のエッチング液は非水系、水系どちらでもよく、液の均一性を向上させるためにアルコール系化合物を添加してもよい。また、場合によっては不均一な組み合わせでもよい。具体的なエッチング液の組み合わせとしては以下が好ましいが、これらに限定されない。

【0016】（1）水酸化カリウム／水／アミン／アルコールの組み合わせ（例えば水酸化カリウム／水／エチレンジアミン／エチレングリコール、水酸化カリウム／水／エタノールアミン／エチレングリコール、水酸化カリウム／水／エチレンジアミン／エタノール、水酸化カリウム／水／エタノールアミン／エタノール、水酸化カリウム／水／エチレンジアミン／グリセリン、水酸化カリウム／水／エタノールアミン／グリセリン、水酸化カリウム／水／ベンジルアミン／エチレングリコール）。

【0017】（2）水酸化ナトリウム／水／アミン／アルコールの組み合わせ（例えば水酸化ナトリウム／水／エチレンジアミン／エチレングリコール、水酸化ナトリウム／水／エタノールアミン／エチレングリコール、水酸化ナトリウム／水／エチレンジアミン／エタノール、水酸化ナトリウム／水／エタノールアミン／エタノール、水酸化ナトリウム／水／エチレンジアミン／グリセリン、水酸化ナトリウム／水／エタノールアミン／グリセリン、水酸化ナトリウム／水／p-フェニレンジアミン／エタノール）。

【0018】（3）水酸化カリウム／水／アミンの組み合わせ（例えば水酸化カリウム／水／エタノールアミン、水酸化カリウム／水／ジエタノールアミン）

（4）水酸化ナトリウム／水／アミンの組み合わせ（例えば水酸化ナトリウム／水／エタノールアミン、水酸化ナトリウム／水／ジエタノールアミン）。

【0019】（5）水酸化カリウム／アミン／アルコールの組み合わせ（例えば水酸化カリウム／エチレンジアミン／エタノール、水酸化カリウム／エタノールアミン／エタノール、水酸化カリウム／エチレンジアミン／エチレングリコール、水酸化カリウム／エタノールアミン／エチレングリコール）。

【0020】（6）水酸化ナトリウム／アミン／アルコールの組み合わせ（例えば水酸化ナトリウム／エチレンジアミン／エタノール、水酸化ナトリウム／エタノールアミン／エタノール、水酸化ナトリウム／エチレンジアミン／エチレングリコール、水酸化ナトリウム／エタノールアミン／エチレングリコール）が挙げられる。

【0021】エッチング液の温度に関しては、エッチングされる膜の性質に大きく依存し、とりわけウェットエ

エッチングの場合にはエッチング液にも依存するので一概に言えないが、通常は20～100℃、好ましくは40～90℃である。あまり温度を上げ過ぎるとエッチング中にエッチング液組成が変化してしまい、逆に温度が低すぎるとエッチングの効率が下がるので上記範囲が好ましい。

【0022】本発明におけるエッチング方法では、エッチング液にエッチングされる膜を浸漬する方法、エッチング液をエッチングされる膜に噴射する方法などが挙げられる。エッチング液に浸漬させる場合には、更に超音波を照射する方法が有効である。超音波の発生には通常公知の振動子が用いられる。これらの振動子の周波数は特に限定されないが、好ましくは10～1000kHz、より好ましくは20～600kHzである。これらの振動子は単独あるいは複数個用いられる。

【0023】超音波の照射方向としては、エッチングされる膜の厚み方向やエッチング膜の横方向や斜め方向から超音波を当てることが考えられるが、より好ましくはエッチングされる膜の厚み方向にあてるほうがよい。

【0024】エッチング液の噴射する場合には、通常スプレーノズルを吹き出し口の先端に取り付け、圧力により吹き出す方法が用いられる。スプレーノズルの形状については特に限定はないが、例えば(株)共立合金製作所のミニミスト、ラウンドミスト、空気噴射ノズル、デスクレーンノズル、QCノズル、フラットスプレーノズル、ワイドフラットノズル、長円吹ノズル、斜方フラットノズル、サイドスプレーノズル、サイドスプレーノズル、フルコーンノズル、角吹ノズル、楕円吹ノズル、渦巻ノズル、ホロコーンノズル、洗浄用ノズル、ニードルジェットノズルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ノズルは単独でも複数個使用してもよく、また異なる種類のノズルを組み合わせ使用してもよい。吹き出す圧力についてもエッチングされる膜の種類や厚みなどによって大きく異なるが、例えば9000～10000000Pa圧力で噴き出すことが考えられる。噴き出す方向はエッチングされる膜の厚さ方向や、エッチング膜の横方向や斜め方向から噴射させることがあるが、より好ましくはエッチングされる膜の厚さ方向である。

【0025】次に、本発明であるエッチング方法の一連の手順について説明するが、この方法に限定されるものではない。

【0026】まず、樹脂膜上にエッチング用マスク(銅マスク、ステンレスマスク、レジストマスクなど)を形成する。マスク形成方法としては、接着剤を介して樹脂膜に接着させる方法、スパッタやメッキなどにより直接樹脂膜上に形成する方法、樹脂膜に密着させる方法などが挙げられる。マスクはあらかじめパターンを形成させておいてもよく、樹脂膜上に形成後にパターンニングしてもよい。マスクのパターン形成としては、レジストによ

る方法、レーザー加工法などが挙げられる。

【0027】樹脂膜上にパターンニングされたマスクを形成した後、紫外線を照射しながら適当なエッチング液をマスク側から供給してエッチングする。あるいはまず紫外線をあらかじめ照射しておき、その後にエッチング液をマスク側から供給してエッチングする。エッチング液の供給方法としては、エッチング液中に樹脂膜を浸漬させる方法、スプレーによる噴射方法などが挙げられる。エッチングは通常片面からのみ行われるので、樹脂膜のマスク形成されていない側は適当な材質で保護しておくのが好ましい。保護材としては銅やステンレス、レジストなどが挙げられる。

【0028】本発明によるエッチング方法で処理された樹脂膜は、エッチングのパターンに応じた貫通孔があいている。この貫通孔に導通を取るための金属(銅やアルミニウムなど)を埋め込むことにより、樹脂膜の両面の導通を取ることが可能となる。更に樹脂膜の両方の表面に配線を施すことにより、両面の導通が取れた2層配線の配線板が得られる。本発明を用いれば、導通を取るための孔を形状良く微細化できるので、それだけ配線に使用できる面積が増え、結果として高密度の配線板を形成できる。高密度配線板は、パソコン用マザーボードといった大きな基板からCSP(チップスケールパッケージ)用インターポーザといった小さな基板まで、幅広い用途に適用できる。

【0029】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0030】実施例1及び比較例1

ポリイミドフィルム「カプトンEN」、「ユーピレックスS」、「アビカルNPI」、ポリアミドフィルム「ミクトロン」、液晶ポリマーフィルム「ベクトラCX」を50mm×50mmの大きさに切り取った。これらの樹脂にクロムスパッタ、銅スパッタ、メッキを施して厚さ8μmの銅箔を両面に形成した。この銅箔の両面に(株)ヘキスト製ポジ型フォトレジスト「AZ P4000」をスピンコーターで塗布し、ホットプレート上で100℃、3分乾燥した。乾燥膜厚は10μmであった。次に、300μmφの孔を2mmおきに24個×24個の格子状に配置したマスクを使い、g線用ステッパーにて片面を300mJ/cm²で露光し、AZ 400Kデベロッパを水で5倍希釈した現像液を用いて3分間現像し、マスクに合った300μmφのパターンを格子状に形成した。

【0031】パターン形成されたフォトレジストを銅エッチングマスクとし、エッチング液として40℃の塩化鉄水溶液を用い、(株)共立合金製作所製フルコーンノズル(型番1/4KSFHS0665)から圧力196133Paで塩化鉄水溶液を噴射し、5分間エッチングした。

【0032】銅のエッチング終了後、フォトリジストを除去し、今度は銅をマスクとし、水酸化カリウム 33 g、エチレングリコール 44 g、エチレンジアミン 22 g、水 68 g で構成されるエッチング液を 70℃ で用い、浸漬させ、ウシオ電機（株）製超高压水銀ランプを用いて紫外線 1 W/cm² を照射しながらエッチングを行い、孔が貫通するまでの時間を観察した。なお、使用した超高压水銀ランプから照射されている紫外線の波長は主に 365 nm、405 nm、436 nm などであるが、それ以外の波長の光も照射されている。比較として、紫外線を照射しないで同様のエッチングを行った。

【0033】結果は表 1 に示す通りであり、紫外線を照射することにより厚い樹脂から薄い樹脂までどの材質でも短時間でエッチングできた。紫外線を照射しない場合、「ユービレックス S」や「ミクトロン」、「ベクトラ CX」ではエッチングできず、「カプトン EN」や「アピカル NPI」もエッチングに長い時間が必要であった。

【0034】実施例 2 及び比較例 2

ポリイミドフィルム「カプトン EN」、「ユービレックス S」、「アピカル NPI」、ポリアミドフィルム「ミクトロン」、液晶ポリマーフィルム「ベクトラ CX」の 504 mm 幅のロール状のサンプルを用い、まず実施例 1 と同様にして銅マスクを形成した。銅マスク形成後、水酸化カリウム 33 g、エチレングリコール 22 g、エチレンジアミン 11 g、水 66 g で構成されるエッチング液を 80℃ で用い、超音波を 38 kHz で銅マスク側から照射しながら浸漬させ、実施例 1 で用いた超高压水銀ランプにて 0.5 W/cm² の紫外線を照射しながらエッチングを行い、孔が貫通するまでの時間とエッチング形状、エッチングのばらつきを観察した。比較として、紫外線を照射しないで同様のエッチングを行った。実施例 2 および比較例 2 の場合のエッチング時間は、マスクのサイズである 504 mm×504 mm を 1 ユニットとすると、1 ユニットのエッチングが終了し次のユニットのエッチングに移る方法で連続 20 時間エッチングし、1 ユニットに要したエッチング時間の平均をエッチング時間とした。

【0035】結果は表 2 に示す通りであり、紫外線を照射することにより厚い樹脂から薄い樹脂までどの材質でも短時間で形状よく、均一にエッチングできた。紫外線を照射しない場合、「ユービレックス S」や「ミクトロン」、「ベクトラ CX」ではエッチングできず、「カプトン EN」や「アピカル NPI」も形状が悪く、場所によるばらつきが多かった。

【0036】実施例 3

東洋メタライジング（株）製メタロイアルフィルム（厚さ 25 μm のポリイミドフィルム「カプトン V」に厚さ 8 μm の銅膜を両面に形成した材料）を 5 cm 角の大きさに切り取った。40～150 μm φ の円形パターンで

構成されたマスクを用いたほかは、実施例 1 と同様に銅のエッチングを行った。

【0037】銅のエッチング終了後、フォトリジストを除去し、今度は銅をマスクとし、水酸化カリウム 33 g、エチレングリコール 22 g、エチレンジアミン 11 g、水 34 g で構成されたポリイミド用エッチング液を 60℃ で用い、（株）共立合金製作所製ホロコーンノズル（型番 KSC005）から圧力 490332.5 Pa でエッチング液を膜の厚さ方向に噴射し、ウシオ電機（株）製高压水銀ランプを用いて 0.1 W/cm² の紫外線を照射しながら時間を変えてエッチングした。なお、使用した高压水銀ランプから照射されている紫外線の波長は主に 365 nm、436 nm などであるが、それ以外の波長の光も照射されている。

【0038】ポリイミドエッチング終了後、塩化鉄水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリイミドの形状を観察した。結果は表 3 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0039】なお、「横方向に対する厚み方向の異方性」であるが、これはエッチングされた膜の厚みと比較して横方向にどれだけエッチングされたかの比率を示している。表 3 で例えばマスク設定パターン径が 150 μm の場合、レジスト側のポリイミドパターン径と底側のポリイミドパターン径の差は 30 μm である。横方向の場合は一方向ではなく二方向にエッチングされるので、横方向には 15 μm エッチングされていることになる。エッチングされたポリイミド膜の厚みが 25 μm なので、この場合には 25÷15=1.7（倍）が異方性となる。

【0040】実施例 4

東洋メタライジング（株）製メタロイアルフィルム（厚さ 50 μm のポリイミドフィルム「カプトン EN」に厚さ 8 μm の銅膜を両面に形成した材料）を用い、銅のエッチング液として塩化銅水溶液を用いた以外は実施例 3 と同様に行い、銅をエッチングした。

【0041】銅のエッチング終了後、フォトリジストを除去し、今度は銅をマスクとし、水酸化カリウム 33 g、モノエタノールアミン 22 g、エチレンジアミン 11 g、水 34 g で構成されるポリイミド用エッチング液を 50℃ で用い、超音波を 950 kHz で銅マスク側から照射しながらエッチング液に浸漬させ、実施例 3 の高压水銀ランプを用いて 0.1 W/cm² の紫外線を照射しながら時間を変えてエッチングした。

【0042】ポリイミドエッチング終了後、塩化銅水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリイミドの形状を観察した。結果は表 4 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0043】実施例 5

厚さ 25 μm のポリアミドフィルム「ミクトロン」の片面にクロム、銅をこの順にスパッタし、その後電解メッ

キにより厚さ $8\mu\text{m}$ の銅膜を両面に形成した。この材料を用い、実施例 3 と同様の方法で銅をエッチングした。

【0044】銅のエッチング終了後、フォトレジストを除去し、今度は銅をマスクとし、水酸化カリウム 10g 、モノエタノールアミン 43g 、エチレンジアミン 11g 、水 36g で構成されるポリアミド用エッチング液を 80°C で用い、超音波を 100kHz で銅マスク側から照射しながらエッチング液に浸漬させ、実施例 1 の超高压水銀ランプを用いて $3\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射しながら時間を変えてエッチングした。

【0045】ポリアミドエッチング終了後、塩化鉄水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリアミドの形状を観察した。結果は表 5 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0046】実施例 6

厚さ $50\mu\text{m}$ の液晶ポリマーフィルム「ベクトラ CX」の片面にクロム、銅をこの順にスパッタし、その後電解メッキにより厚さ $8\mu\text{m}$ の銅膜を両面に形成した。この材料を用い、実施例 3 と同様の方法で銅をエッチングした。

【0047】銅のエッチング終了後、フォトレジストを除去し、今度は銅をマスクとし、水酸化カリウム 20g 、モノエタノールアミン 43g 、エチレンジアミン 11g 、水 26g で構成される液晶ポリマー用エッチング液を 80°C で用い、超音波を 200kHz で銅マスク側から照射しながらエッチング液に浸漬させ、実施例 1 の超高压水銀ランプを用いて $2\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射しながら時間を変えてエッチングした。

【0048】液晶ポリマーエッチング終了後、塩化鉄水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされた液晶ポリマーの形状を観察した。結果は表 6 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0049】実施例 7

実施例 3 の銅のエッチングを施したサンプルを用いた。銅のエッチング終了後、フォトレジストを除去した。それから岩崎電気（株）製 UV-オゾン洗浄用ランプを用いて $0.02\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線をパターン化された銅側から 2 分間照射した。なお、使用した超高压水銀ランプから照射されている紫外線の波長は主に 253nm などであるが、それ以外の波長の光も照射されている。紫外線照射後、今度は銅をマスクとし、実施例 1 で用いたポリイミド用エッチング液を 60°C で用い、超音波を 200kHz で銅マスク側から照射し、エッチング液に浸漬させ、実施例 1 の超高压水銀ランプを用いて紫外線を照射しながら時間を変えてエッチングした。

【0050】ポリイミドエッチング終了後、塩化鉄水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリイミドの形状を観察した。結果は表 7 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0051】実施例 8

実施例 5 の銅のエッチングを施したサンプルを用いた。銅のエッチング終了後、フォトレジストを除去した。それから実施例 7 で用いた岩崎電気（株）製 UV-オゾン洗浄用ランプを用い、実施例 7 と同様に $0.02\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。紫外線照射後、今度は銅をマスクとし、実施例 5 で用いたポリアミド用エッチング液を 80°C で用い、超音波を 38kHz で銅マスク側から照射し、エッチング液に浸漬させ、実施例 1 で用いた超高压水銀ランプ ($0.05\text{W}/\text{cm}^2$) を用いて紫外線を照射しながら時間を変えてエッチングした。

【0052】ポリアミドエッチング終了後、塩化鉄水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリアミドの形状を観察した。結果は表 7 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0053】比較例 3

実施例 3 において、ポリイミドのエッチング時に紫外線を照射しない以外は実施例 3 と同様に行った。実施例 1 と比較してエッチングに長い時間を要し、形状がいびつでばらつきの多いエッチングであった。

【0054】比較例 4

実施例 4 において、ポリイミドのエッチング時に紫外線を照射しない以外は実施例 4 と同様に行った。実施例 2 と比較してエッチングに長い時間を要し、形状がいびつでばらつきの多いエッチングであった。

【0055】比較例 5

実施例 5 において、ポリアミドのエッチング時に紫外線を照射しない以外は実施例 5 と同様に行った。実施例 3 と比較してエッチングに長い時間を要し、エッチングでできなかった。

【0056】比較例 6

実施例 6 において、液晶ポリマーのエッチング時に紫外線を照射しない以外は実施例 6 と同様に行った。実施例 4 と比較してエッチングに長い時間を要し、エッチングでできなかった。

【0057】実施例 9

実施例 3 の銅のエッチングを施したサンプルを用いた。銅のエッチング終了後、フォトレジストを除去し、今度は銅をマスクとし、水酸化カリウム 33g 、エチレンジアミン 22g 、エチレンジアミン 11g 、水 34g で構成されるポリイミド用エッチング液を 70°C で用い、（株）共立合金製作所製ホロコーンノズル（型番 KSC005）から圧力 490332.5Pa でエッチング液を膜の厚さ方向に噴射し、ウシオ電機（株）製ショートアークメタルハイドランプを用いて紫外線 ($0.1\text{W}/\text{cm}^2$) を厚さ方向に照射しながら 120 秒エッチングした。

【0058】次に、紫外線の照射をやめて同様のエッチングを 120 秒行った。

【0059】ポリイミドエッチング終了後、塩化鉄水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリイミドの

形状を観察した。結果は表 8 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0060】実施例 10

実施例 9 において、ポリイミドのエッチングの際に先に紫外線照射なしで 120 秒のエッチングを行い、次に紫外線を照射しながら 120 秒間エッチングする以外は全て実施例 9 と同様にしてポリイミドをエッチングした。

【0061】ポリイミドエッチング終了後、塩化鉄水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリイミドの形状を観察した。結果は表 8 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0062】実施例 11

実施例 5 の銅のエッチングを施したサンプルを用いた。銅のエッチング終了後、フォトレジストを除去し、今度は銅をマスクとし、以下の組成の水酸化カリウム 33 g、モノエタノールアミン 22 g、エチレンジアミン 11 g、水 34 g で構成されるポリアミド用エッチング液を 70℃ で用い、超音波を 100 kHz で銅マスク側から照射しながらエッチング液に浸漬させ、ウシオ電機(株)製ショートアークメタルハライドランプを用い、紫外線 (0.1 W/cm²) を厚さ方向に照射しながら

80 秒エッチングした。

【0063】次に、紫外線の照射をやめて同様のエッチングを 80 秒行なった。その後、再度紫外線照射を行いながら同様のエッチングを 80 秒行なった。ポリアミドエッチング終了後、塩化銅水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリアミドの形状を観察した。結果は表 9 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0064】実施例 12

実施例 11 において、ポリアミドのエッチングの際に先に紫外線照射なしで 80 秒間エッチングを行い、次に紫外線を照射しながら 80 秒間エッチングし、その後再び紫外線なしで 80 秒間のエッチングを行う以外は全て実施例 11 と同様にしてポリアミドをエッチングした。ポリアミドエッチング終了後、塩化鉄水溶液を用いて銅を除去し、エッチングされたポリアミドの形状を観察した。結果は表 9 に示す通りであり、短時間で良好なエッチングができた。

【0065】

【表 1】

| 樹脂膜 | 厚み (μm) | エッチングに要した時間 (秒) | |
|-----------|---------|-----------------|-------|
| | | 実施例 1 | 比較例 1 |
| カプトン EN | 25 | 300 | 480 |
| | 50 | 420 | 600 |
| | 75 | 540 | 780 |
| | 100 | 660 | 900 |
| ユービレックス S | 25 | 600 | 未貫通 |
| | 50 | 1200 | 未貫通 |
| | 75 | 1800 | 未貫通 |
| | 100 | 2400 | 未貫通 |
| アピカル NPI | 25 | 240 | 480 |
| | 50 | 360 | 540 |
| ミクトロン | 25 | 360 | 未貫通 |
| ベクトラ CX | 50 | 480 | 未貫通 |

(注) 未貫通 = 10 時間以上エッチングしても貫通しなかったことを示す。

【0066】

表 2

【表 2】

| 樹脂膜 | 厚み (μm) | エッチングに要した時間 (秒) | | 形状 | | エッチングのばらつき | |
|-----------|---------|-----------------|-------|-------|-------|------------|-------|
| | | 実施例 2 | 比較例 2 | 実施例 2 | 比較例 2 | 実施例 2 | 比較例 2 |
| カプトン EN | 25 | 300 | 600 | 良好 | いびつ | 均一 | 不均一 |
| | 50 | 420 | 780 | 良好 | いびつ | 均一 | 不均一 |
| | 75 | 540 | 900 | 良好 | いびつ | 均一 | 不均一 |
| | 100 | 660 | 1020 | 良好 | いびつ | 均一 | 不均一 |
| ユービレックス S | 25 | 660 | 未貫通 | 良好 | — | 均一 | — |
| | 50 | 1320 | 未貫通 | 良好 | — | 均一 | — |
| | 75 | 1800 | 未貫通 | 良好 | — | 均一 | — |
| | 100 | 2400 | 未貫通 | 良好 | — | 均一 | — |
| アピカル NPI | 25 | 240 | 540 | 良好 | いびつ | 均一 | 不均一 |
| | 50 | 360 | 660 | 良好 | いびつ | 均一 | 不均一 |
| ミクトロン | 25 | 420 | 未貫通 | 良好 | — | 均一 | — |
| ベクトラ CX | 50 | 540 | 未貫通 | 良好 | — | 均一 | — |

(注 1) 未貫通 = 10 時間以上エッチングしても貫通しなかったことを示す。

(注 2) エッチングに要した時間 = 1 ユニット (50.4 mm × 50.4 mm) のエッチングに要した平均時間を示す。

【0067】

【表 3】

表3

| | | 実施例3 | | | | | 比較例3 | | | | |
|------------------------|--------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| マスク設定パターン径(μm) | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| レジストパターン径(μm) | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| エッチングされた銅パターン径(μm) | レジスト側 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 |
| | ポリイミド側 | 148 | 98 | 77 | 57 | 37 | 148 | | | 57 | 37 |
| エッチングされたポリイミドパターン径(μm) | レジスト側 | 149 | 99 | 78 | 58 | 38 | 153 | 103 | 83 | 62 | 42 |
| | 底側 | 119 | 69 | 47 | 27 | 7 | 94 | 44 | 20 | 未貫通 | 未貫通 |
| 横方向に対する厚み方向の異方性(倍) | | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | — | — |
| エッチングに要した時間(秒) | | 300 | 300 | 300 | 330 | 360 | 480 | 540 | 600 | — | — |
| エッチング形状 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | いびつ | いびつ | いびつ | — | — |
| エッチングのばらつき | | 均一 | 均一 | 均一 | 均一 | 均一 | 不均一 | 不均一 | 不均一 | — | — |

【0068】

【表4】

| | | 実施例4 | | | | | 比較例4 | | | | |
|------------------------|--------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| マスク設定パターン径(μm) | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| レジストパターン径(μm) | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| エッチングされた銅パターン径(μm) | レジスト側 | 152 | 102 | 82 | 63 | 43 | 152 | 102 | 82 | 63 | 43 |
| | ポリイミド側 | 147 | 97 | 77 | 56 | 36 | 147 | 97 | 77 | 56 | 36 |
| エッチングされたポリイミドパターン径(μm) | レジスト側 | 148 | 98 | 78 | 57 | 37 | 155 | 106 | 83 | 62 | 42 |
| | 底側 | 88 | 39 | 20 | 2 | 未貫通 | 48 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 |
| 横方向に対する厚み方向の異方性(倍) | | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | — | 0.9 | — | — | — | — |
| エッチングに要した時間(秒) | | 420 | 420 | 420 | 480 | — | 600 | — | — | — | — |
| エッチング形状 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | いびつ | — | — | — | — |
| エッチングのばらつき | | 均一 | 均一 | 均一 | 均一 | 均一 | 不均一 | — | — | — | — |

【0069】

【表5】

20

30

40

表5

| | | 実施例5 | | | | | 比較例5 | | | | |
|------------------------|--------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|
| マスク設定パターン径(μm) | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| レジストパターン径(μm) | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| エッチングされた銅パターン径(μm) | レジスト側 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 |
| | ポリイミド側 | 148 | 98 | 77 | 57 | 37 | 148 | 98 | 77 | 57 | 37 |
| エッチングされたポリイミドパターン径(μm) | レジスト側 | 149 | 99 | 78 | 58 | 38 | 153 | 103 | 83 | 62 | 42 |
| | 底側 | 119 | 69 | 47 | 27 | 7 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 |
| 横方向に対する厚み方向の異方性(倍) | | 1.7 | 1.7 | 1.6 | 1.6 | 1.6 | — | — | — | — | — |
| エッチングに要した時間(秒) | | 360 | 360 | 360 | 420 | 420 | — | — | — | — | — |
| エッチング形状 | | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | — | — | — | — | — |
| エッチングのばらつき | | 均一 | 均一 | 均一 | 均一 | 均一 | — | — | — | — | — |

【0070】

【表6】

50

15

表6

| | 実施例 6 | | | | | | | | | | 比較例 6 | | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | |
| マスク設定パターン径 (μm) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| レジストパターン径 (μm) | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | |
| エッチングされた銅パターン径 (μm) | レジスト側 | 152 | 102 | 82 | 63 | 43 | 152 | 102 | 82 | 63 | 43 | 152 | 102 | 82 | 63 | 43 | 152 | 102 | 82 | 63 | 43 |
| | 液晶側 | 147 | 97 | 77 | 56 | 36 | 147 | 97 | 77 | 56 | 36 | 147 | 97 | 77 | 56 | 36 | 147 | 97 | 77 | 56 | 36 |
| エッチングされた液晶ポリマーパターン径 (μm) | レジスト側 | 148 | 98 | 78 | 57 | 37 | 155 | 106 | 83 | 62 | 42 | 148 | 98 | 78 | 57 | 37 | 155 | 106 | 83 | 62 | 42 |
| | 底側 | 88 | 39 | 20 | 2 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 88 | 39 | 20 | 2 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 | 未貫通 |
| 横方向に対する厚み方向の異方性 (倍) | | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | — | — | — | — | — | — | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | — | — | — | — | — | — |
| エッチングに要した時間 (秒) | | 480 | 480 | 540 | 540 | — | — | — | — | — | — | 480 | 480 | 540 | 540 | — | — | — | — | — | — |
| エッチング形状 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 |
| エッチングのばらつき | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 |

【0071】

【表7】

10

20

30

40

50

16

表7

| | 実施例 7 | | | | | | | | | | 実施例 8 | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----------------|----------------|---------------------|-------|--------|-------|----|---------------------|-----------------|---------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | マスク設定パターン径 (μm) | レジストパターン径 (μm) | エッチングされた銅パターン径 (μm) | レジスト側 | ポリイミド側 | レジスト側 | 底側 | 縦方向に対する厚み方向の異方性 (倍) | エッチングに要した時間 (秒) | エッチング形状 | エッチングのばらつき | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| マスク設定パターン径 (μm) | | | | | | | | | | | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| レジストパターン径 (μm) | | | | | | | | | | | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| エッチングされた銅パターン径 (μm) | | | | | | | | | | | | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 |
| レジスト側 | | | | | | | | | | | | 148 | 88 | 77 | 57 | 37 | 148 | 98 | 77 | 57 | 37 |
| ポリイミド側 | | | | | | | | | | | | 149 | 99 | 78 | 58 | 38 | 149 | 99 | 78 | 58 | 38 |
| レジスト側 | | | | | | | | | | | | 117 | 67 | 45 | 25 | 5 | 117 | 67 | 45 | 25 | 5 |
| 底側 | | | | | | | | | | | | 1.6 | 1.6 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.6 | 1.8 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 縦方向に対する厚み方向の異方性 (倍) | | | | | | | | | | | | 300 | 300 | 300 | 330 | 360 | 360 | 360 | 360 | 420 | 420 |
| エッチングに要した時間 (秒) | | | | | | | | | | | | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 |
| エッチング形状 | | | | | | | | | | | | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 |
| エッチングのばらつき | | | | | | | | | | | | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 |

【0072】

【表8】

表 8

| | 実施例 9 | | | | | 実施例 10 | | | | |
|-------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|-----|
| | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| マスク設定パターン径 (μm) | | | | | | | | | | |
| マスク設定パターン径 (μm) | | | | | | | | | | |
| レジストパターン径 (μm) | | | | | | | | | | |
| エッチングされた銅パターン径 (μm) | | | | | | | | | | |
| レジスト側 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 |
| ポリイミド側 | 148 | 98 | 77 | 57 | 37 | 148 | 98 | 77 | 57 | 37 |
| エッチングされたポリイミドパターン径 (μm) | | | | | | | | | | |
| レジスト側 | 149 | 99 | 78 | 58 | 38 | 149 | 99 | 78 | 58 | 38 |
| 底側 | 121 | 71 | 50 | 30 | 10 | 122 | 71 | 50 | 29 | 10 |
| 横方向に対する厚み方向の異方性 (倍) | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 |
| エッチング形状 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 |
| エッチングのばらつき | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 |

[0073]
[表 9]

表 9

| マスク設定パターン径 (μm) | | 実施例 11 | | | | | 実施例 12 | | | | |
|-------------------------|--------|--------|-----|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|-----|
| マスク設定パターン径 (μm) | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| レジストパターン径 (μm) | | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 | 150 | 100 | 80 | 60 | 40 |
| エッチングされた銅パターン径 (μm) | レジスト側 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 | 153 | 103 | 84 | 64 | 44 |
| | ポリイミド側 | 148 | 98 | 77 | 57 | 37 | 148 | 98 | 77 | 57 | 37 |
| エッチングされたポリイミドパターン径 (μm) | レジスト側 | 149 | 99 | 78 | 58 | 38 | 149 | 99 | 78 | 58 | 38 |
| | 底側 | 121 | 71 | 50 | 30 | 10 | 121 | 71 | 50 | 29 | 9 |
| 横方向に対する厚み方向の異方性 (倍) | | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.7 | 1.7 |
| エッチング形状 | | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 | 良 | 好 |
| エッチングのばらつき | | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 | 均 | 一 |

[0074]
【発明の効果】 本発明を用いれば、配線基板を短時間で

ばらつきなく、良好な形状で樹脂膜をエッチングできる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F073 AA06 BA24 BA25 BA29 BA31
BA32 BB01 CA45 CA53 EA03
4K057 WA12 WA20 WB20 WD01 WE21
WG02 WM03 WM04 WM09 WM15